

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—151371

⑤ Int. Cl.³
C 04 B 35/58

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7158—4G

④ 公開 昭和58年(1983)9月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 窒化珪素焼結体の製造法

① 特 願 昭57—30196

② 出 願 昭57(1982)2月25日

⑦ 発 明 者 樋口松夫
伊丹市昆陽北1丁目1番1号住
友電気工業株式会社伊丹製作所
内

⑧ 発 明 者 塚田博

伊丹市昆陽北1丁目1番1号住
友電気工業株式会社伊丹製作所
内

⑨ 出 願 人 住友電気工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地

⑩ 代 理 人 弁理士 上代哲司

明 細 書

1. 発明の名称

窒化珪素焼結体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) α 型結晶構造を有する窒化珪素粉末を窒素雰囲気下で熱処理し、 β 型結晶構造に変態させた粉末および/または β 型結晶構造の粉末を、窒化珪素原料粉末中に80体積%以上含有させ、焼結助剤あるいはさらに分散強化剤と混合あるいは混合・粉碎し、その後成形し、1 atm 以上、100 atm 以下の窒素雰囲気下1700°C以上1900°C以下の温度で少なくとも2時間保持して焼結する事を特徴とする窒化珪素焼結体の製造法。

(2) 焼結助剤として MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , CaO , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , CeO_2 , BeO , Cr_2O_3 , Li_2O , AlN , TaN , TiN , Mg_3N_2 , YN など1種または2種以上を1~20体積%含有させる事を特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の窒化珪素焼結体の製造法。

(3) 分散強化剤として WC , MO_2 , C , TaC , Al_4C_3 ,

TiC , Cr_3C_2 , NbC , VC , SiC などを1種または2種以上を30体積%以下含有させる事を特徴とする特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の窒化珪素焼結体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、窒化珪素焼結体特性の改良に関するものである。

従来、窒化珪素の焼結体原料には α 型結晶構造を多く含有する粉末を用いて焼結助剤を添加し窒素雰囲気下で焼結していた。これは α 型結晶構造から β 型結晶構造への変態を焼結時に生じさせ結晶形状の柱状晶化による焼結体特性の向上をさせているものである。しかしながら、 α 型結晶構造は焼結温度においては不安定である。また液相への固溶も多くしかも分解しやすく焼結体外への Si_3N_4 の飛散も多く、結晶形状の柱状晶化はなるものの結晶粒の粗大化も大きい。また、焼結体の重量減少も大きく、緻密な焼結体を得る事が困難であり気孔が存在するため、常圧焼結法では焼結体特性の均一なものがなかなか得られなかった。

また、 β 型結晶構造を有する粉末を用いても、その安定性により一般的に強度が低い焼結体しか得られなかった。

本発明者らは、従来の上記欠点を解消すべく検討を行った結果本発明に至ったものである。

即ち本発明は α 型結晶構造を有する窒化珪素粉末を窒素雰囲気中で熱処理し、 β 型結晶構造に変態させた粉末および/または β 型結晶構造の粉末を窒化珪素粉末中に60体積%以上含有させ、 MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , CaO , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , CeO_2 , BeO , Cr_2O_3 , Li_2O , AlN , Ta_3N_5 , TiN , Mg_3N_2 , YN など1種または2種以上を20体積%以下あるいはさらに WC , Mo_2C , TaC , Al_4C_3 , TiC , Cr_3C_2 , NbC , VC , SiC など1種または2種以上を20体積%以下を混合あるいは混合粉碎した後に成形し、1 atm以上の窒素雰囲気下1700°C以上1900°C以下の温度で少なくとも2 H保持して焼結する事の特徴とするものである。

本発明を詳細に説明すると、まず β 型結晶構造を有する粉末を得る方法について述べる。窒化珪

素粉末は、(1)シリコン粉末を窒化する(2)シリカ粉末とカーボン粉末を窒素雰囲気中で還元窒化する(3)四塩化珪素とアンモニア(あるいは窒素、水素)から合成するなどの方法で得られるが、いずれの方法から粉末合成条件をコントロールすることにより β 型結晶構造の粉末を得ることができる。

現在、 α 型結晶構造を多く含有する窒化珪素粉末が作られているが、この粉末を1550°C以上好ましくは1850°C以上で、2気圧以上好ましくは5気圧以上の窒素雰囲気中で熱処理することにより得ることができる。このように限定するのは、1550°C以下では変態が起こりにくく、更に高温の方が変態が起こりやすいが、窒化珪素の分解が生じるため、これを抑えるために窒素加圧雰囲気中で熱処理する必要がある。温度を上げるにしたがい、雰囲気圧力は高くしなければ分解を抑えることができない。

このようにして得られた β 型結晶構造の粉末を窒化珪素原料粉末中に60体積%以上含有させる。

好ましくは80体積%以上である。このように限定するのは、60体積%以下では結晶粒形が粗大化するとともに、重量減少も多く緻密な焼結体が得られないからである。

β 型結晶構造を多く有する窒化珪素は、その安定法により α/β 体積化が増加するにしたがい高温で少なくとも2 H、好ましくは4 H保持して焼結する。このように限定するのは1気圧以下では Si_3N_4 の分解反応が起こり、1850°C以下では焼結が進行せず、1900°C以上ではいくら加圧しても Si_3N_4 の分解は抑えられるものの高い雰囲気圧を有する気孔が残存するため緻密な焼結体が得られないためである。1900°Cにおける窒化珪素の分解圧力が100気圧であるため圧力の限定となる。

焼結時間を2 H以上に限定するのは、2 H未満では十分な焼結が進行しないためである。焼結助剤として MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , CaO , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , CeO_2 , BeO , Cr_2O_3 , Li_2O , AlN , Ta_3N_5 , TiN , Mg_3N_2 , YN などが適当である。好ましくは窒化物を用いる場合には、酸化物と同時に添加する方がより緻密な焼結体が得られる。

更に、分散強化剤として WC , Mo_2C , TaC , Al_4C_3 , TiC , Cr_3C_2 , NbC , VC , SiC などを添加する事により、焼結体の特性の強度、硬度等の向上を計ることができる。

焼結助剤を1~20体積%に限定するのは、1体積%以下では焼結が進行せず、20体積%以上の添加は、その効果が20体積%までと同等あるいは減少するためである。

分散強化剤は添加しなくても良いが、30体積%までに限定するのは、30体積%以上では焼結を阻害するためである。

本発明は、ホットプレス法ではないが、ホットプレスによっても効果は同じである。

表 1

	Si ₃ N ₄ α/β比 (体積%)	密度 g/cm ³	曲げ強さ kg/cm ²	ワイプル係数 m	硬 度 HV(Kg/mm ²)
比較 例	90/10	3.20	50	8	1800
	80/20	3.21	55	10	1850
	70/30	3.24	58	9	1800
	60/40	3.27	53	8	1900
	50/50	3.30	58	7	1900
本 発 明	40/60	3.40	70	12	2000
	30/70	3.43	78	13	2100
	20/80	3.45	73	12	2300
	10/90	3.46	75	15	2200
	0/100	3.48	79	17	2400

本発明の製造法により作成した焼結体を更に高温静圧プレスによって、特性を向上させることもできる。

以下本発明を実施例によって詳細に説明する。

実施例 1

市販 ($\alpha/\beta=90/10$ 体積比) Si₃N₄ 粉末を 1700°C×3H 10 気圧窒素雰囲気下で熱処理した。この粉末を X 線回折した結果 β 型に 100% 変態していた。この粉末と熱処理しなかった粉末を各種割合で混合し、更に焼結助剤 5 体積% Al₂O₃、さらには分散強化剤 10 体積% WC を添加し、ボールミルで 30H 混合し 1ton/cm² で試験片形状に型押し、5atm N₂ 下 1750°C×5H で焼結した。本焼結体の特性を調べた結果、表 1 に示すように本発明の焼結体特性は優れていることがわかった。

実施例 2

実施例 1 と同様に β 型の窒化珪素粉末を用いて α/β の体積比 10/90 にした Si₃N₄ 原料粉末を用いて各種焼結助剤を添加し、1750°C×3H 4atm N₂ 下で焼結した。本焼結体の特性を調べた結果を表 2 に示す。

また、合成粉末 (例えば Cerac $\alpha/\beta=10/90$) で β が 60Vv1% 以上ある場合にも同様になる。

表 2

	組成 (体積比)	密 度 g/cm ³	硬 度 HV	曲げ強さ kg/cm ²
本 発 明	90Si ₃ N ₄ -10Al ₂ O ₃	3.15	2100	55
	90Si ₃ N ₄ -4Al ₂ O ₃ -6Y ₂ O ₃	3.19	2200	75
	95Si ₃ N ₄ -5MgO	3.18	2200	70
	85Si ₃ N ₄ -5Y ₂ O ₃ -10WC	3.45	2400	78
比 較 例	90Si ₃ N ₄ -25Al ₂ O ₃	3.10	1800	50
	75Si ₃ N ₄ -4Al ₂ O ₃ -10MgO	3.00	1700	48
	70Si ₃ N ₄ -5Y ₂ O ₃ -25WC	3.20	1900	55

実施例 3

実施例 2 と同様にして、焼結助剤 4Vv1% Al₂O₃、6Vv4% Y₂O₃ 添加し、1600°C-1900°C、0~30 atm N₂ 0.5~5H の各種条件で焼結した。得られた結果を表 3 に示す。

表 3

	温 度 °C	時 間 H	N ₂ 圧力 atm	密 度 g/cm ³	曲げ強さ kg/cm ²
比較例	1600	2	2	2.75	40
本 発 明	1650	0.5	5	3.00	63
	1750	0.5	6	3.10	80
	1850	2	20	3.17	77
比 較 例	1900	2	20	3.10	55
	1750	0.5	9	3.08	31
	1750	2	20	2.95	48